

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-179404

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

C01B 3/38
G01N 27/416
G01N 27/406
H01M 8/04
H01M 8/06

(21)Application number : 2000-374324

(71)Applicant : TOHO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 08.12.2000

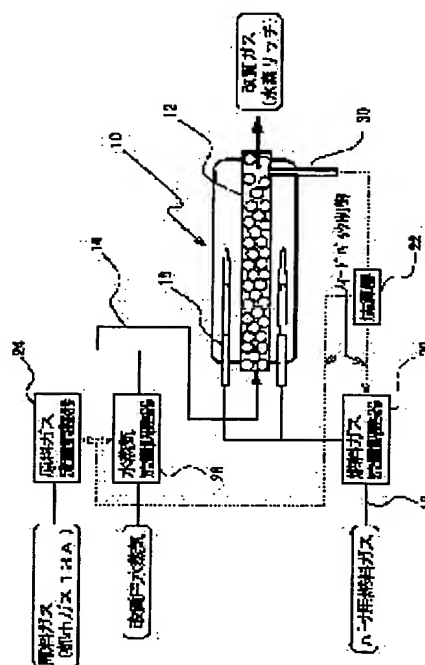
(72)Inventor : MIZUTANI YASUNOBU
HANEKI SATOSHI
UKAI KENJI

(54) OPERATION CONTROL SYSTEM FOR FUEL REFORMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel reformer for efficiently produce gaseous hydrogen by controlling the temperature of a reforming catalyst layer in the fuel reformer for producing gaseous hydrogen by the reforming reaction of a gaseous mixture of a gaseous starting material with a reforming gas such as steam in the reforming catalyst layer under catalytic action.

SOLUTION: A gaseous starting material introducing passage 14 for supplying the gaseous starting material and steam to the catalytic reforming layer 12 of the fuel reformer 10, flow rate controllers 24, 26 for controlling the flow rate of both gases, a fuel gas introducing passage 18 for supplying a fuel gas to a burner 16 for heating the inside of the reforming catalyst layer 12 and a fuel gas flow rate controller 20 for controlling the flow rate of the fuel gas are provided and further, a hydrogen sensor 30 composed of a proton conductive ceramic is provided in the vicinity of the gas outlet of the reforming catalyst layer 12. The temperature in the reforming catalyst layer 12 is calculated by an arithmetic unit 22 based on the hydrogen concentration detected by the hydrogen sensor 30 and the heating input quantity to the burner 16 and introducing quantity and the mixing ratio of the gaseous starting material and steam are controlled from the calculated temperature.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-179404

(P2002-179404A)

(43)公開日 平成14年6月26日(2002.6.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)	
C 0 1 B	3/38	C 0 1 B	3/38	2 G 0 0 4
G 0 1 N	27/416	H 0 1 M	8/04	G 4 G 0 4 0
	27/406		8/06	G 4 G 1 4 0
H 0 1 M	8/04	G 0 1 N	27/46	3 7 1 G 5 H 0 2 7
	8/06		27/58	Z
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)				

(21)出願番号 特願2000-374324(P2000-374324)

(22)出願日 平成12年12月8日(2000.12.8)

(71)出願人 000221834

東邦瓦斯株式会社

愛知県名古屋市中村区桜田町19番18号

(72)発明者 水谷 安伸

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 羽木 敏

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

(74)代理人 100095669

弁理士 上野 登

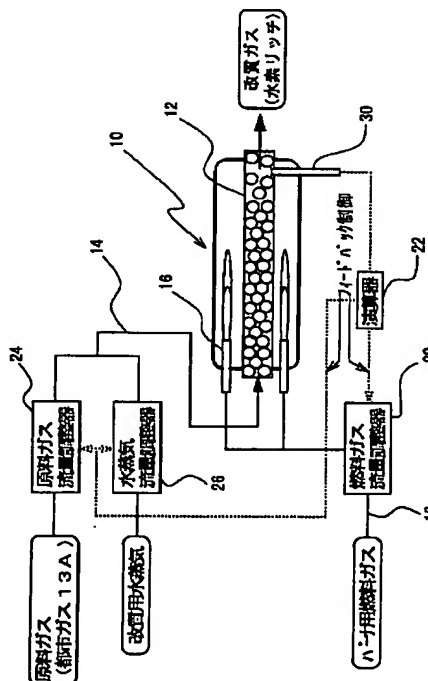
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料改質器の運転制御システム

(57)【要約】

【課題】 原料ガスと水蒸気等の改質用ガスの混合ガスから、改質触媒層中、触媒作用下で改質反応により水素ガスを生成する燃料改質器において、改質触媒層の温度を制御して効率よく水素ガスが生成される燃料改質器を提供すること。

【解決手段】 燃料改質器10の触媒改質層12に、原料ガス、水蒸気を供給する原料ガス導入路14と、両ガスの流量を調整する流量調整器24、26と、改質触媒層12内を加熱するバーナ16に燃料ガスを供給する燃料ガス導入路18と、燃料ガスの流量を制御する燃料ガス流量調整器20とが設けられると共に、改質触媒層12のガス出口近傍にプロトン導電性セラミックスからなる水素センサ30が設けられ、水素センサ30により検知された水素濃度に基づいて改質触媒層12内の温度を演算器22によって算出し、算出された温度からバーナ16の加熱インプット量及び原料ガス、水蒸気の導入量及び混合割合を制御する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料改質器に設けられる改質触媒層に水素ガス生成用の原料ガスと水蒸気等の改質用ガスとの混合ガスを導入し、触媒作用下で改質反応により水素ガスを生成させるに際し、改質触媒層で生成される水素ガス濃度を検知し、その検知信号に基づいて燃料改質器の改質触媒層内の温度を制御し、及び／又は、この改質触媒層に供給される原料ガスと水蒸気の供給量を制御するようにしたことを特徴とする燃料改質器の運転制御システム。

【請求項2】 改質触媒層の温度制御が、燃料改質器に改質触媒層を加熱する加熱源を配設し、水素濃度の検知信号に基づいて該加熱源の加熱インプット量を制御するものであることを特徴とする請求項1に記載される燃料改質器の運転制御システム。

【請求項3】 改質触媒層が設けられた燃料改質器に、改質触媒層へ原料ガスと水蒸気等の改質用ガスとの混合ガスを導入する原料ガス導入路を設けると共に、改質触媒層を加熱する手段が配設され、該改質触媒層で生成される水素ガス濃度を検知する水素センサを該燃料改質器に備えると共に、該水素センサによる検知信号に基づいて前記改質触媒層の加熱手段、及び／又は、前記原料ガス導入路を介して該改質触媒層に導入される原料ガスと水蒸気の導入量を制御する手段を有してなることを特徴とする燃料改質器の運転制御装置。

【請求項4】 前記水素センサには、改質触媒層内に存在する改質ガス中の水素ガスの濃度のみを測定する手段として、プロトン導電性セラミックスが用いられていることを特徴とする請求項3に記載の燃料改質器の運転制御装置。

【請求項5】 前記プロトン導電性セラミックスを用いた水素センサは、プロトン導電性セラミックス管の炉内挿入端内外面に白金電極を設け、プロトン導電性セラミックス管内の基準水素と、炉内雰囲気ガス中の水素との濃度差によって生じる水素イオンのプロトン導電性セラミックス管の内外の両白金電極間の電位差を測定することにより触媒層内の水素濃度を測定するものであることを特徴とする請求項3又は4に記載の燃料改質器の運転制御装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料改質器の運転制御システムに関し、更に詳しくは、自家発電用あるいは自動車用燃料電池の燃料として使用の改質ガスを生成する燃料改質器において改質ガス中の燃料として寄与する水素ガス濃度を制御する運転制御システムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 自家発電用燃料電池や自動車用燃料電池の燃料源として天然ガス、都市ガス、プロパン、ブタン

などの炭化水素系気体燃料、あるいは、メタノール、ガソリン、ナフサ、灯油などの液体燃料を使用し、これらの原燃料と水蒸気等の改質用ガスとを燃料改質器で改質反応により処理し、水素リッチの改質ガスを生成させた後、この水素ガスを燃料電池の燃料極へ導入し、電気出力を得る技術が既に開発されている。ここで、「改質用ガス」は、水蒸気等の原燃料と混合するためのガスを表し、一方、「改質ガス」は、燃料改質器中での改質反応によって生成されるガスを表す。

【0003】 この改質処理に用いられる燃料改質器は、従来どのような制御が行われているかという点、図5に一般的に知られるこの種の燃料改質器の概略構成を示したものであるが、燃料改質器50に配設される改質触媒層52に炭化水素系の原料ガスと改質用ガスとして用いた水蒸気との混合ガスを原料ガス導入路54から導入し、この改質触媒層52の中で触媒作用の下、水蒸気改質反応により水素リッチの改質ガスを生成させるものである。このとき燃料改質器50に改質触媒層の加熱源としてバーナ56を配設し、このバーナにバーナ用燃料ガスを流量調整器60により流量調整しながら供給し、一方、改質触媒層52内に温度センサ62を設けて、この温度センサ62からの検知信号により改質触媒層52の温度を測定し、その検知信号に基づいてバーナ用燃料ガスの流量調整器60をフィードバック制御し、バーナ56のインプット量を調整することにより改質触媒層52を所定の温度に保つように制御するものであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このように改質触媒層内の温度を基に制御する方法は、改質触媒層を所定の温度に保てば水蒸気改質反応等の改質反応が十分に平衡組成まで進むとの前提で制御を行うものであり、実際には出口ガスの組成が不明であるため以下のような欠点があった。

【0005】 すなわち、十分に改質反応を進行させるための安全策として改質触媒層を過剰に加熱する必要がある、その分燃料改質器の熱効率が低くなる。また必要以上に触媒層を加熱することになるため、この中に充填された触媒の熱劣化が早いという問題もある。しかも改質触媒が劣化すると、触媒層が所定の温度に制御されていても反応が完結しないため、目的とする水素濃度（分圧）を有する改質ガスが得られない恐れがあるといった多くの問題があった。

【0006】 本発明の解決しようとする課題は、触媒作用の下、炭化水素系原料ガスと水蒸気等の改質用ガスとの改質反応により安定した水素濃度（分圧）を有する改質ガスが得られる燃料改質器の運転システムを提供することである。これにより安定した水素ガスの供給による燃料電池の運転への信頼性を高め、また燃料改質器の熱効率の改善、触媒寿命の延長による更なる安定した水素ガス供給の達成、さらにメンテナンスの向上などに寄与

せんとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するための本発明の燃料改質器の運転制御装置システムは、請求項1に記載のように、燃料改質器に設けられる改質触媒層に水素ガス生成用の原料ガスと水蒸気等の改質用ガスとの混合ガスを導入し、触媒作用下で改質反応により水素ガスを生成させるに際し、改質触媒層で生成される水素ガス濃度を検知し、その検知信号に基づいて燃料改質器の改質触媒層内の温度を制御し、及び／又は、この改質触媒層に供給される原料ガスと水蒸気の供給量を制御するようにしたことを要旨とするものである。

【0008】この運転制御システムによれば、燃料改質器で生成される改質ガス中の水素濃度（分圧）は常に一定状態に保たれるので、この改質ガスを例えば、自家発電用燃料電池や自動車用燃料電池の燃料ガスとして供給すれば、これらの燃料電池は一定の水素ガス濃度（分圧）を有する燃料の供給により安定した運転状態（電圧、出力）が得られる。

【0009】この場合に請求項2に記載のように、改質触媒層の温度制御が、燃料改質器に改質触媒層を加熱する加熱源を配設し、水素濃度の検知信号に基づいて該加熱源の加熱インプット量を制御するものであるとよい。例えば、改質触媒層の水素ガス濃度（分圧）が高い場合には、バーナによる加熱インプットを抑制し、逆に改質触媒層の水素ガス濃度（分圧）が低い場合には、バーナの加熱インプット量を高くする。これにより、燃料改質器から常に安定した濃度（分圧）を有する水素ガスが得られるばかりでなく、バーナの燃料消費量も最小限に抑制され、無駄な燃料消費が回避されることとなる。

【0010】本発明の請求項3は、改質触媒層が設けられた燃料改質器に、改質触媒層へ原料ガスと水蒸気等の改質用ガスとの混合ガスを導入する原料ガス導入路を設けると共に、改質触媒層を加熱する手段が配設され、該改質触媒層で生成される水素ガス濃度（分圧）を検知する水素センサを該燃料改質器に備えると共に、該水素センサによる検知信号に基づいて前記改質触媒層の加熱手段、及び／又は、前記原料ガス導入路を介して該改質触媒層に導入される原料ガスと水蒸気の導入量を制御する手段を有してなることを要旨とするものである。

【0011】この燃料改質器によれば、原料ガスと水蒸気等の改質用ガスとの混合ガスが改質触媒層に導入され、触媒作用の下、改質反応により水素ガスが生成されるが、このときこの改質触媒層で生成される水素ガスの濃度（分圧）が水素センサにより検知され、その検知信号に基づいて改質触媒層内の加熱温度、あるいは改質触媒層に導入される原料ガス及び水蒸気等の改質用ガスの導入量及び混合割合が制御される。これにより、この改質触媒層で生成される水素ガス濃度（分圧）は常時一定にコントロールされ、燃料電池用の燃料として使用する

際に安定した運転が確保されることになる。

【0012】そして水素センサは、請求項4に記載のように、改質触媒層内で生成する改質ガス中の水素ガスの濃度（分圧）のみを高温中でその場（*in-situ*）測定する手段として、耐熱性に優れたプロトン導電性セラミックスが用いられていることを要旨とするものである。

【0013】このプロトン導電性セラミックスを用いることにより改質触媒層内で生成されるメタン、COなどの共存する可燃性ガスの濃度によらず、改質ガス中の水素ガスの濃度（分圧）のみを検知することが可能であり、これによって測定された水素分圧値に基づいて、改質触媒層を加熱するバーナの加熱インプット量や、原料ガス及び水蒸気等の改質用ガスの導入量及び混合割合をフィードバック制御することによって水蒸気改質反応を効率よく進行させることが可能となる。尚、燃料としては、メタン、都市ガス、プロパン、ブタンなどの気体燃料や、メタノール、ガソリン、軽油などの液体燃料が用いられる。

【0014】また、プロトン導電性セラミックスを用いた水素センサとしては、請求項5に記載のように、プロトン導電性セラミックス管の炉内挿入端内外面に白金電極を設け、プロトン導電性セラミックス管内の基準水素と、炉内雰囲気ガス中の水素との濃度（分圧）差によって生じる水素イオンのプロトン導電性セラミックス管内の内外の両白金電極間の電位差を測定することにより炉内水素分圧を測定するものが挙げられる。この方法ではプロトン導電性セラミックスを介して、基準水素ガスと炉内雰囲気ガス中の水素ガスとの濃度（分圧）差を検知することにより炉内水素分圧を測定するものであるが、基準水素ガスを必要としない、例えば、固体参照極を用いたり、水素ポンプを利用して参照極としたプロトン導電性セラミックス水素センサを使用してもよい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好適な実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。

【0016】図1に本発明の一実施形態である燃料改質器の運転制御システムの概略構成を示したものである。この図1においては、改質触媒層12が設けられた燃料改質器10に、この改質触媒層12に水素ガス生成用の原料ガスであるメタン系炭化水素ガスを主成分とする原料ガス（都市ガス13A）と、改質用ガスとして用いた水蒸気との混合ガスを導入するための原料ガス導入路14が継がれ、燃料改質器10内を高温度に加熱するための加熱源として配設されたバーナ16にバーナ用の燃料ガスを供給するための燃料ガス導入路18が継がれ、この燃料ガス導入路18の途中には燃料ガスの流量を増減させる自動電磁弁タイプの流量調整機能を備えた流量調整器20が設けられている。

【0017】また、この燃料改質器10には、改質触媒

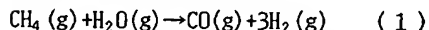
層12のガス出口近傍にこの改質触媒層12内の雰囲気ガス中の水素濃度(分圧)を測定するためのプロトン導電性セラミックスから構成される高温用水素センサ30が設けられており、この水素センサ30により検出された改質触媒層12内の水素濃度(分圧)から演算器22によって、この水素濃度(分圧)に対応する演算温度を算出し、算出された演算温度を基に燃料ガス導入路18に設けられる流量調整器20をフィードバック制御することによってバーナの加熱インプット量を調整している。すなわち、改質触媒層12内が所定の水素濃度(分圧)に達していれば、それ以上の水蒸気改質反応を抑制するために燃料ガスの供給を抑え、一方、所定値よりも水素濃度(分圧)が低い場合には、水蒸気改質反応をさらに促進させるために燃料ガスの供給量を増大させることによって制御している。

【0018】更にまた、演算器22によって算出された前記演算温度から、フィードバックして、原料ガス及び水蒸気の供給源の直下に設けられた原料ガス流量調整器24及び水蒸気流量調整器26によってそれぞれのガスの導入量及び混合割合を調整することによっても、水蒸気改質反応を制御することができる。

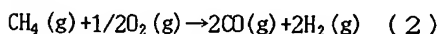
【0019】一方、改質触媒層12内には原料ガス導入路14を介して供給される原料ガス(都市ガス13A)と改質用水蒸気との混合ガスを水素リッチガスへと変換するための改質触媒として図示しないがNi(ニッケル)が充填されている。このNi触媒が作用する下で、 S/C 比(水蒸気モル数/原料ガス中の炭素モル数)=2.5とした原料ガスと改質用水蒸気の混合ガスを改質触媒層12内に投入し、改質触媒層12内をバーナ16によって700℃に加熱して、原料ガス(都市ガス13A)と改質用水蒸気の混合ガスから数1に示す水蒸気改質反応(反応(1))によって水素リッチの改質ガスを生成する。尚、同じような改質反応としては、改質用ガスとして水蒸気の代わりに空気を用い、空気中の酸素と原料ガスとを反応させた部分酸化改質反応(反応(2))、 CO_2 ガスを改質用ガスとして用いた CO_2 改質反応(反応(3))あるいは反応(1)及び(2)を組み合わせたオートサーマル改質反応等もある。

【0020】

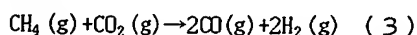
【数1】水蒸気改質反応



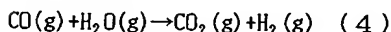
部分酸化改質反応(水蒸気の代わりに空気を用いた場合)



CO_2 改質反応(水蒸気の代わりに CO_2 ガスを用いた場合)



シフト反応



(g): 気体状態を表す

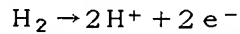
【0021】通常は反応(1)の水蒸気改質反応に並行して反応(4)のシフト反応も同時に進行することによって、水素リッチガスが得られる。図2には、本実施例の S/C 比=2.5の原料ガス(都市ガス13A)と水蒸気の混合ガスを常圧(1atm)下で投入したときの、上記反応によって生じる改質ガス中に含まれる各ガス成分の平衡状態における組成を示している。加熱温度である700℃において、改質触媒層内で得られる水素ガスは約61vol%であり、この値は700℃前後で極大となる。一方、 CO ガスが約13vol%存在し、この値は温度の上昇と共に増加する傾向にある。この CO ガスは特に固体高分子型燃料電池に用いる場合に、電極触媒に対して被毒作用があるため、 CO ガスの生成を抑えるため低温度での改質処理が好ましい。その上、700℃以上では水素の生成量はほとんど変化はないため、 S/C 比=2.5の条件下では、この CO ガスの生成が極力抑えられる700℃前後での改質処理が好ましい。

【0022】このようにして得られた改質ガス中に含まれる水素ガスの純度をさらに上げる必要がある場合には、燃料改質器での水蒸気改質反応を次の工程として CO ガス変成器による CO ガスの除去を行う。この CO ガス変成器では鉄系触媒あるいは銅触媒作用の下、シフト反応(反応(4))によって改質ガス中に含まれる CO ガスの濃度(分圧)を下げるができる。

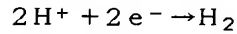
【0023】図3は、この改質触媒層12のガス出口近傍に設けられる前記水素センサ30の概略構成を拡大して示したものである。この水素センサ30は、プロトン導電性セラミックス材料 $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\alpha}$ による一端が閉塞されたプロトン導電性セラミックス管32(以下、「プロトン導電管」と称する)の筒底部分の内外壁面に白金電極Ei、Esを設けたセンサプローブを形成し、これを基準水素ガスが装填されるセラミックスチューブ34の先端にシール剤36を介して接合し、このセンサプローブのプロトン導電管32をセラミックス製の保護管38に挿通してこの保護管38内にこのプロトン導電管32の導体部を無機接着剤40により接合してなるもので、この保護管38の導体部分を前記した改質触媒層12の壁に挿通装着することによりこの水素センサ30はプロトン導電管32の先端部分が改質触媒層12内に挿入された状態で壁に備え付けられている。

【0024】改質触媒層12内の雰囲気ガス中の水素分圧をこの水素センサ30を用いて測定する測定原理を図4に示して説明する。改質触媒層12に備えられる水素センサ30のプロトン導電管32内に基準用水素ガスとして1%濃度水素(H_2)—ヘリウム(He)混合ガスを装填しておき、改質触媒層内に原料ガス(都市ガス13A)と水蒸気の混合ガスを導入し水蒸気改質反応が進行すると、改質反応時の改質触媒層12内の水素ガス濃

度(分圧)はプロトン導電管32内の基準用水素ガスよりも高いために、改質触媒層12内の高水素濃度(分圧)側では、



の反応が起こり、改質触媒層12内の水素ガスが水素イオンとなってプロトン導電管32の管壁内を導電管32内側に向けて透過し、一方、プロトン導電管32内の低水素濃度(分圧)側では、



の反応が起ころうとする。

【0025】そのためにプロトン導電管32の内外壁面白金電極E_i、E_s間に改質触媒層側とセラミックス管32内側の水素ガスの濃度(分圧)差に対応した電圧が発生することとなり、この電位差を測定することにより改質触媒層12内の水素分圧が測定されるものである。ちなみに、改質触媒層12内の水素ガス分圧P_{H₂}は、次のNernstの式(数2)を用いて求められる。

【0026】

【数2】

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2}(\text{S}) \cdot \exp(2FE/RT)$$

ここに

P_{H₂} : 改質触媒層内の水素分圧(atm)

P_{H₂}(S) : 基準側水素分圧(atm)

E : 起電力(V)

F : ファラデー定数 : 96500 (C/mol)

R : 気体定数 : 8.314 (J·mol⁻¹·K⁻¹)

T : 絶対温度(K)

【0027】この水素センサ30から改質触媒層12内の出口近傍の水素分圧が検知されると、この分圧値から改質ガス中に含まれる水素ガスの組成が算出でき、図2に示した平衡ガス組成と温度との関係から演算器22によって、測定された水素分圧に対応する温度を算出し、この温度が所定の水素濃度(分圧)が得られる温度に十分に達していれば、それ以上の水蒸気改質反応を抑制するために燃料ガスの供給を抑え、一方、所定の水素濃度(分圧)が得られる温度よりも低い場合には、水蒸気改質反応をさらに促進させるために燃料ガスの供給量を増大させることによって改質触媒層12内の水蒸気改質反応を制御する。

【0028】また、水蒸気改質反応を制御する別の手段としては、演算器22によって算出された水素分圧に対応する演算温度から、原料ガス及び水蒸気それぞれの導入量及び混合割合を流量調整器24、26によって、フィードバック制御することもできる。すなわち、演算温度が、所定の水素濃度(分圧)を有する改質ガスが得られる温度からずれている場合には原料ガスと水蒸気の導入量及び混合割合(S/C比)を変化させることによって、改質触媒層12内の雰囲気気を制御するものである。

【0029】本発明は上記した実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種

々の改変が可能である。例えば、上記実施例では、改質用ガスとして、原料ガスであるメタン系の都市ガス13Aと改質用水蒸気をS/C比=2.5となるように混合したものを用いて説明した。原料ガスとして都市ガス13Aを用いたのは、既存の都市ガスの配管経路を利用すれば、改質処理に必要な原料ガスが容易に供給できるからであるが、ガスボンベを用いたメタン、プロパン、ブタンなどの炭化水素系ガスあるいは液体燃料を用いても同様の効果が得られることは言うまでもない。また、改質用ガスとして水蒸気を用いたが、水蒸気の代わりに空気あるいはCO₂ガス等を用いて、それぞれの改質反応(部分酸化改質反応あるいはCO₂改質反応等)により、水素ガスを生成させる手段であっても勿論よい。更にまた、原料ガスと水蒸気等の改質用ガスの混合比も水素ガスが効率よく得られる範囲においては、いかなる条件であっても構わない。

【0030】また、上記の実施の形態では、改質触媒層の加熱手段としてバーナを用いたが、電気ヒータ等の他の加熱手段を用いたものであってもよい。さらに、本実施形態では、加熱温度を700℃として改質処理を行った。これは、水素ガスが効率よく発生させることができる温度であるためであるが、この改質処理温度は700℃よりも高温側でも低温側でも実施することが可能である。

【0031】更にまた、上記の実施の形態では、改質触媒層内の処理温度を制御する手段として、水素センサのみを用いて触媒層内の水素濃度(分圧)を測定し、得られた濃度(分圧)値を基に最適の処理温度を割り出し、水素ガスを効率よく発生させる方法を探したが、改質処理装置内に温度センサを導入し、水素センサと併用して温度制御を行う方法を探ることも勿論可能である。

【0032】更にまた、上記の実施の形態では、水素センサとしては、一端が閉塞された筒状のプロトン導電性セラミックス管を用い、管内側に基準水素ガスを充填し、この基準水素ガス中と改質触媒層内の改質ガス中との水素ガスの濃度(分圧)差に対応して発生する電圧を測定することにより改質触媒層内の水素濃度(分圧)を検知するものを用いて説明した。しかし、使用する水素センサはこれに限定されるものではなく、種々のタイプのものを用いることができる。例えば、基準水素ガスを用いない、固体参照極や水素ポンプを利用した参照極を用いたプロトン導電性セラミックス水素センサであってもよい。

【0033】更にまた、この燃料改質器において用いられる水素センサのプロトン導電性セラミックス材料としては、現在幾つかのものが知られており、例えば、SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α}、BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α}、SrZr_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α}、CaZr_{0.96}In_{0.04}O_{3-α}等もプロトン導電性を有するものとして適用できるものであ

る。

【0034】

【発明の効果】本発明の燃料改質器の運転制御システムによれば、燃料改質器に設けられる改質触媒層に炭化水素系の原料ガスと水蒸気等の改質用ガスとの混合ガスを導入し、触媒作用の下、改質反応により水素リッチの改質ガスを生成させるに際し、得られる水素ガスの濃度（分圧）を改質触媒層のガス出口近傍に設けた水素センサによって検知し、その検知信号に基づいて燃料改質器の改質触媒層の温度を制御すると共に、改質触媒層に供給される原料ガスと改質用水蒸気の供給量を制御している。すなわち、改質触媒層内の温度制御に関しては、改質触媒層内の実温度ではなく、水素濃度（分圧）に対応する温度（演算温度）に基づいて行っているため、たとえ改質触媒の性能が劣化したとしても、この演算温度をフィードバックしてバーナの加熱インプット量や、原料ガス及び水蒸気等の改質用ガスの導入量及び混合割合を制御して所定濃度（分圧）の水素ガスを生成することができる。

【0035】また、水素センサを用いて改質触媒層内の温度並びに雰囲気ガスを制御することによって、改質器の反応効率もよく、またバーナに供給する燃料ガスや、水蒸気改質反応に用いる水素ガス生成用の原料ガス及び水蒸気等の改質用ガスの供給量を必要最小限に抑えることができ、更には、改質触媒層の過剰の加熱も回避することができるため触媒及び装置の長寿命化にも貢献する等、従来の温度センサのみによって改質触媒層内の雰囲気ガスを制御する手段に比べて改質処理コストを大幅に抑制する

ことができるという本願特有の効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る燃料改質器の概略構成図である。

【図2】本実施例における原料ガスと水蒸気の混合ガスを改質ガスとして用いた時の改質触媒層内の平衡ガス組成の温度変化を示した図である。

【図3】図1の燃料改質器に用いられる水素センサの要部を拡大して示した図である。

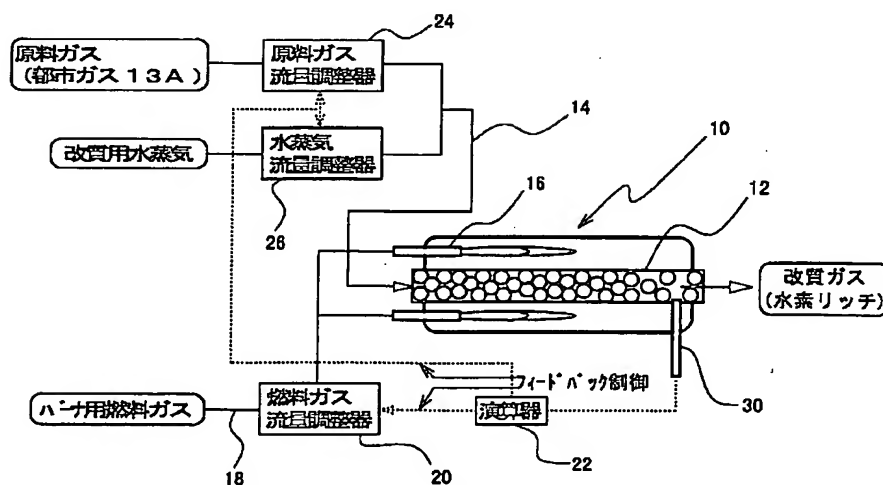
【図4】図3に示した水素センサを用いて改質触媒層内雰囲気ガス中の水素ガス濃度を測定する原理を説明するために示した図である。

【図5】従来一般的に知られている燃料改質器の概略構成図である。

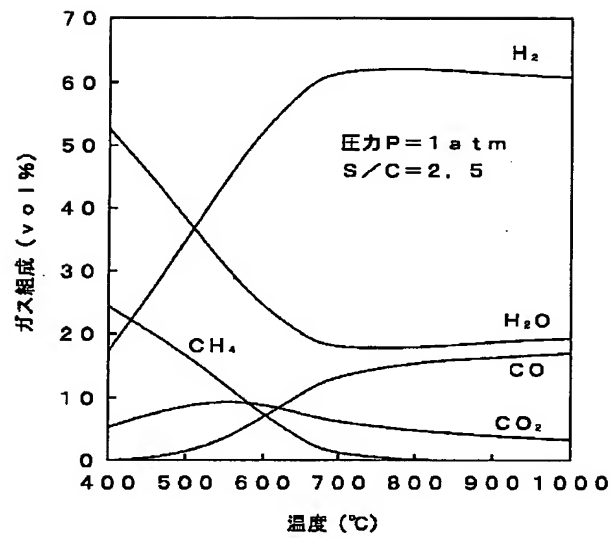
【符号の説明】

- 10 燃料改質器
- 12 改質触媒層
- 14 原料ガス導入路
- 16 バーナ
- 18 燃料ガス導入路
- 20 燃料ガス流量調整器
- 22 演算器
- 24 原料ガス流量調整器
- 26 水蒸気流量調整器
- 30 水素センサ
- 32 プロトン導電性セラミックス管
- Ei、Es 白金電極

【図1】

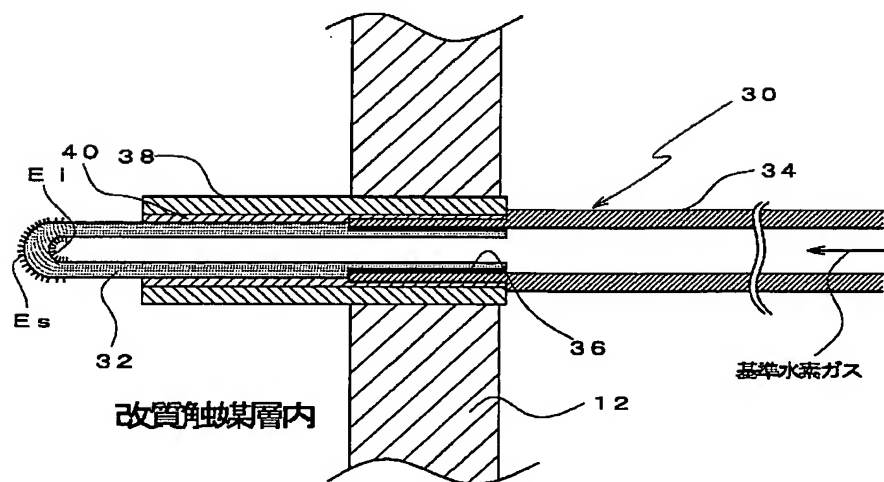


【図2】

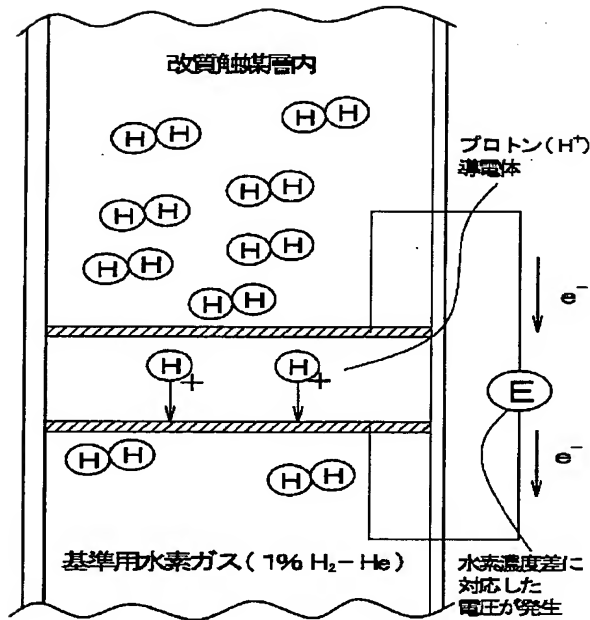


・水蒸気改質における改質ガスの化学平衡組成
 (改質触媒層の出口近傍)

【図3】

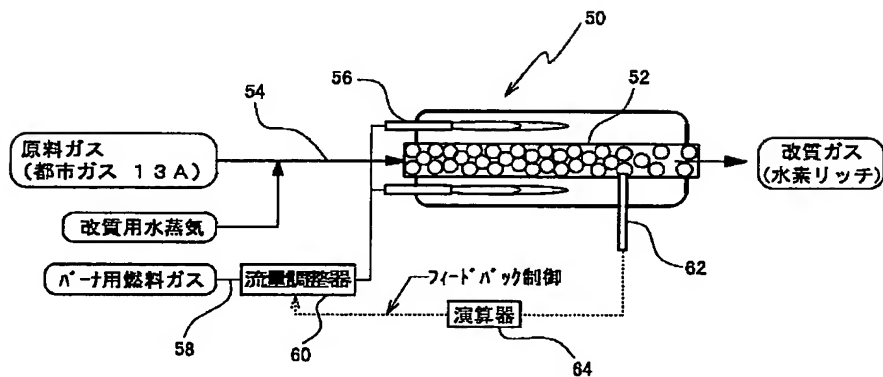


【図4】



水素センサの原理図

【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 鵜飼 健司
愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株
式会社総合技術研究所内

Fターム(参考) 2G004 ZA01
4G040 EA03 EA05 EA06 EA07 EB03
EB12 EB43 EC02
4G140 EA03 EA05 EA06 EA07 EB03
EB12 EB43 EC02
5H027 KK31 KK42 MM12 MM13 MM14